

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311768

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 13/355			D 0 6 M 13/38	
C 0 8 J 5/06	C E Q		C 0 8 J 5/06	C E Q
// D 0 6 M 101:32				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-121317

(22) 出願日 平成7年(1995)5月19日

(71) 出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 安部 有紀子  
大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72) 発明者 古川 雅嗣  
大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72) 発明者 高田 忠彦  
大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

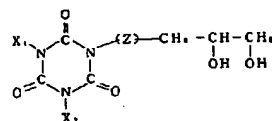
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 接着性に優れたポリエステル繊維

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル繊維とゴム類との接着における、従来のエポキシ化合物やイソシアネート化合物による処理に懸念されていた毒性が排除され、且つ繊維とゴム類との接着性が良好なポリエステル繊維を提供すること

【構成】 ポリエステル繊維に、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも1つの2, 3-ジヒドロキシプロピル基とを有する、下記一般式(化1)で表される化合物(A)を含有する処理剤を付着する。



式中Zは 直接結合、又は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

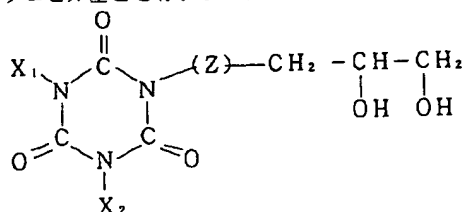
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{S}-$

$\text{X}_1, \text{X}_2$  は  $-(\text{Z})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$

又は  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

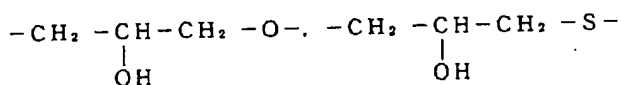
【請求項１】 ポリエステル繊維に対して、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも１個の２，３－ジヒドロキシプロピル基とを有する、下記一般式（化１）＊



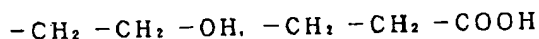
\*で表される化合物(A)を含有する処理剤が付着されていることを特徴とする接着性に優れたポリエステル繊維。

【化1】

式中Zは 直接結合、又は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、


$$X_1, X_2 \text{ は } -(Z)-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-$$

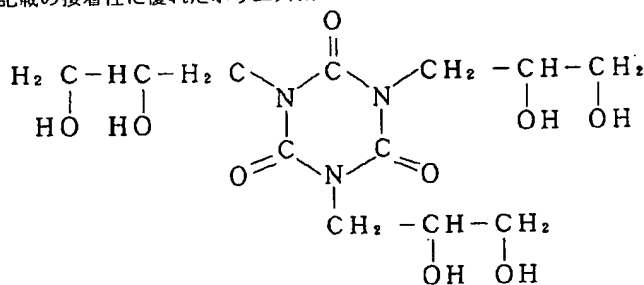
又は  $-H, -CH_3, -C_2H_5, -CH_2-CH=CH_2,$



【請求項2】 化合物(A)が、下記式(化2)で表されるトリス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートである請求項1記載の接着性に優れたポリエス※

※テル繊維。

【化2】



【請求項3】 処理剤の付着量が、繊維重量を基準として0.2～20重量%である請求項1又は2記載の接着性に優れたポリエステル繊維。

40

【産業上の利用分野】本発明は、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体を補強するに好適なポリエステル繊維に関する。さらに詳しくは、本発明は、従来多用されているエポキシ化合物やイソシアネート化合物とは異なる化合物で処理された、繊維とゴムとの接着性が改善されたポリエステル繊維に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート繊維で代表されるポリエステル繊維は、一般に優れた強力、ヤング 50

率、寸法安定性及び疲労性に優れている等の物理的特性を有しているため、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体の補強用繊維として汎用的に適用されている。

【0003】しかしポリエステル繊維は、ナイロン6、ナイロン6・6等のポリアミド繊維と比較すると、通常、ゴムと繊維の接着に広く用いられているレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス（RFL）で処理してもゴム類との接着性が不良で、ポリエステル繊維の優れた力学的な特性を十分に発揮することができない。これはポリエステル繊維表面が不活性であり、RFLとの親和性、反応性に乏しいこと、さらにはポリエステル中のエステル結合の水素結合能力がナイロンのアミド結合の水素結合能力に比べて小さいことが主因と考えられてい

\*されている。

[ 0 0 0 5 ]

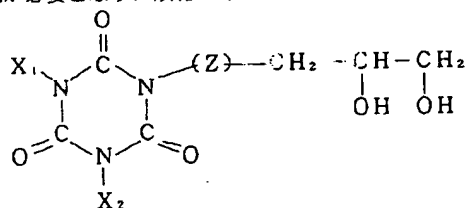
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情を背景としてなされたもので、その目的は、従来のエポキシ化合物やイソシアネート化合物による処理に懸念されていた毒性が排除され、且つ繊維とゴム類との接着性が良好なポリエステル繊維を提供することにある。

【0006】

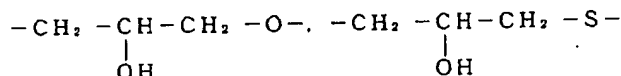
【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、ポリエステル繊維に対して、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも１個の２，３－ジヒドロキシプロピル基とを有する、下記一般式（化３）で表される化合物（Ａ）を含有する処理剤が付着されることにより達成される。

【0007】

【化3】



式中Zは 直接結合、又は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

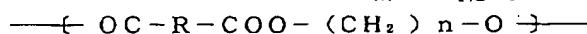

$$X_1, X_2 \text{ は } -(Z)-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-$$

又は  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ .



※【0009】

※ 【化4】

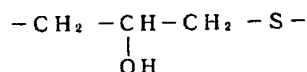


(式中Rはベンゼン環、あるいはナフタレン環、nは2～6の整数)

テルの分子量、末端カルボキシル基濃度などは任意であり、また繊維のデニール、フィラメント数、断面形状、繊維物性、微細構造、さらには添加剤含有の有無についても任意であり、これらにより本発明はなんら限定を受けるものではない。

【0011】本発明においては、上記ポリエステル繊維に、下記一般式(化5)で表される、分子構造中にイソシアヌル酸骨格と、少なくとも1つの2, 3-ジヒドロ

【化5】



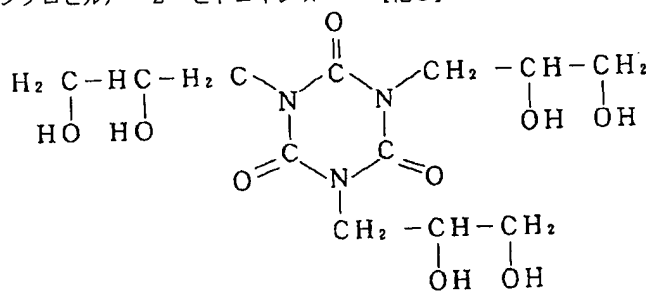
【化6】

【化 7】

$$-(Z)-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}\cdot \quad -\text{H} \cdot \quad \overset{\text{※20}}{-\text{CH}_3} \cdot \quad -\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \quad -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot$$
$$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}, \quad -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$$

★-3-ステアロキシプロピルイソシアヌレート、トリス(3-(2', 3'-ジヒドロキシプロポキシ)-2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(3-(2', 3'-ジヒドロキシプロピルチオ)-2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートなどがあげられる。さらに、トリス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートの水酸基の一部を長鎖のアルキル基を有するアルコール又脂肪酸でエーテル化又はエステル化したものも用いることができる。なかでも下記式(化8)で表されるトリス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートは、水中への溶解性が良好であり、取扱い性や接着性も良好なので好ましい。

【化8】



いう平滑剤とは従来公知の繊維用平滑剤であり、例えば  
鉱物油などの炭化水素、ブチルステアレート、オレイル

ラウレート、イソステアリルパルミテート、オレイルオレートなどの高級アルコールと高級脂肪酸のエステル、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジオレイルアジベートなどの高級アルコールと2塩基酸のエステル、ネオペンチルグリコールジラウレート、ジエチレングリコールジラウレート、ジエチレングリコールジオレート、などの2価アルコールと高級脂肪酸のエステル、グリセリントリオレート、トリメチロールプロパンデカネートなどの3価アルコールと高級脂肪酸のエステル、ペンタエリスリトールテトラオレートなどの4価以上のアルコールと高級脂肪酸エステル、ジオレイルフタレート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテートなどの高級アルコールと芳香族カルボン酸とのエステルなどがあげられる。

【0020】また、平滑剤だけでは不足する性能を付随的に付与するために、帯電防止剤、アミン化合物等の接着向上剤、抗酸化剤、酸無水物等を併用しても良い。例えばアミン化合物としては、例えばヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキシルアミンなどの脂肪族アミン、ピペラジンなどの脂環族アミン、p-アミノアニリン、p-アミノフェノールなどの芳香族アミン、ピロール、イミダゾールなどの複素環アミンなどがあげられる。

【0021】処理剤中に含まれる化合物(A)の含有量は処理剤有効成分を基準として0.1重量%以上、好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは50~70重量%である。

【0022】以上に説明した処理剤をポリエステル繊維に付与する方法は、特に限定する必要がない。例えば、1~25重量%の水系エマルジョン液として、ローラー法、浸漬法、スプレー法等の任意の方法により、直延製糸の紡糸、アフターオイル、別延製糸の紡糸、延伸、アフターオイル、あるいはヤーン処理やコード処理等の任意の段階で付与することができる。

【0023】繊維重量に対する処理剤の付着量は0.2~20重量%の範囲が好ましく、製糸段階で付与する場合には、0.3~1.0重量%、特に0.4~0.6重量%が好ましい。一方、ヤーン処理やコード処理等後加工で付与する場合には、0.5~5.0重量%、特に1.0~4.0重量%が好ましい。

【0024】かくして得られる本発明のポリエステル繊維は、通常総繊度は500~1500デニール、総フィラメント数は100~1000であるが、場合により2000~6000デニールになるよう合糸される。かかる本発明のポリエステル繊維をゴムとの接着に供するには、まず燃糸工程で、10~100回/mの燃が付与される。

【0025】次にこのコードをRFL処理剤により処理する。この処理剤は、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む組成物であるが、ここに使用するレゾル

シン・ホルマリン・ゴムラテックスは通常RFLと呼ばれているものであり、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比が1:0.1~1:8、好ましくは1:0.5~1:5、特に好ましくは1:1~1:4の範囲で用いられる。

【0026】ゴムラテックスとしては、例えば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス等があり、これらを単独又は併用して使用する。これらの中ではビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスを単独使用又は併用する場合には全ラテックス重量の1/2量以上使用した場合が優れた性能を示す。

【0027】レゾルシン・ホルマリンとゴムラテックスとの配合比率は、後述の添加剤(F)の添加割合にもよるが、固形分量比で1:1~1:15、好ましくは1:3~1:12の範囲にあるのが望ましい。ゴムラテックスの比率が少なすぎると処理されたポリエステル繊維材料が硬くなり耐疲労性が悪くなる。逆に多すぎると満足すべき接着力、ゴム付着率が得られない。

【0028】RFLにブロックドポリイソシアネート化合物等の添加剤(F)を添加してもよい。ブロックドポリイソシアネートは脂肪族、脂環族もしくは芳香族ポリイソシアネートとオキシム、フェノール、カプロラクタム等と反応させて得られる。これらの添加剤は通常乳化剤を使用して水分散系で使用される。

【0029】ブロックドポリイソシアネート化合物等の添加率は、上記RFLに対し0.5~30重量%、好ましくは1.0~20重量%である。この添加量が少なすぎると良好な接着力、ゴム付着率が得られない。一方、添加量が多すぎると処理剤の粘度が著しく上昇して繊維材料の処理操作が困難となる。そのうえ、接着力、ゴム付着率が飽和値に達してこの添加量を増やしただけの効果が上がらず、コストが上昇するだけであり、処理後の繊維材料は著しく硬くなり、強力が低下してくるという欠点が生ずる。上記のRFLは通常、全固形分を10~25重量%含有するように調整される。

【0030】上記RFLを本発明で得られたポリエステル繊維材料へ付着せしめるには、ローラーによる塗布、ノズルからの噴霧、浸漬などの任意の方法を採用することができる。繊維に対する固形分付着量は0.5~15重量%、更に好ましくは1~10重量%付着せしめるのが好適である。該繊維に対する固形分付着量を制御する為に圧接ローラーによる絞り、スクレイパー等によるかき落とし、空気吹き付けによる吹き飛ばし、吸引、ピーターによる叩き等の手段を用いてもよい。

【0031】本発明においては、RFLを含む処理剤で処理後、80~180℃で0.5~5分間、更に好ましくは1~3分間乾燥し、ついで150~260℃、更に

9

好ましくは220～250℃の温度で0.5～5.0分間、更に好ましくは1～3分間、熱処理する。熱処理温度が低すぎるとゴム類との接着が不十分となり一方温度が高すぎるとポリエステル繊維が熔融、融着したり、著しく硬くなったり、強力劣化を起し、実用に供し得なくなる。

【0032】

【発明の作用効果】本発明の処理剤に含まれる化合物(A)は、イソシアヌル酸骨格を有しているためポリエステル繊維との親和性に優れていると同時に、2,3-ジヒドロキシプロピル基を有しているので接着剤(RFL)との親和性にも優れている。その結果、ポリエステル繊維とゴムとの接着性が極めて良好になるものと推察される。したがって、本発明のポリエステル繊維は、従来のエポキシ化合物等で処理されたポリエステル繊維と同様にタイヤ、ベルト、ホース等のゴム複合体の補強に好適に使用することができる。

【0033】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例中の％は全て重量％を表す。また、実施例においてコード剥離接着力、引抜接着力は次のようにして求めた値である。

〈コード剥離接着力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムシート表面近くに7本のコードを埋め、150℃、30分間、50kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力で加硫し、次いで、両端のコードを残し5本のコードをゴムシート面に対し90度の方向へ200mm/分の速度で剥離するのに要した力をkg/5本で示したものである。

〈コード引抜接着力〉処理コードとゴムとの剪断接着力を示すものである。コードを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムブロック中に埋め込み、150℃、30分間加硫し、次いでコードをゴムブロックから200mm/分の速度で引き抜き、引き抜きに要した力をkg/cmで表示したものである。

【0034】【実施例1、比較例1～2】固有粘度

〔η〕が0.89のポリエチレンテレフタレート(常法に従って熔融紡糸し、延伸の最終工程において、化合物(A)としてトリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレートを含む10%濃度の水系エマルジョン溶液をローラー法によって付与後、130℃で乾燥させ、1500デニール/250フィラメントのポリエチレンテレフタレート繊維を得た。処理剤の付着量は0.

10

5%であった。このマルチフィラメント2本を40×40T/10cmで燃糸し3000デニール/500フィラメントのコードを得た。

【0035】また、10%苛性ソーダ水溶液12.3g、28%アンモニア水溶液34.0gを水318.0gに加え、よく攪拌して得られた水溶液中に、酸性触媒で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン初期縮合物アドハーRF(保土ヶ谷化学株式会社製、43%アセトン溶液)72.0gを添加して十分に攪拌し分散させる。次にニッポール2518FS(日本ゼオン株式会社製、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマー水乳化液)268.5gおよびニッポールLX-112(日本ゼオン株式会社製、スチレン・ブタジエンコポリマー41%水乳化液)115.0gを水148.0gで希釈する。この希釈液の中に上記レゾルシン・ホルマリン初期縮合分散液をゆっくりかきまぜながら加えてゆき、さらにホルマリン(37%水溶液)31.2gを添加して均一に混合し、得られた配合液をRFL処理剤(20%濃度)とする。

【0036】得られたコードをコンピュータリター処理機(CAリツラー株式会社製、タイヤコード処理機)を用いて、RFL処理剤に浸漬した後、170℃で2分間乾燥し続いて230℃で1分間熱処理する。該処理ポリエステルタイヤコードにはRFL処理剤の固形分が5.0重量%付着していた。かくして得られた処理コードを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴム中に埋め込み、プレス圧力50kg/cm<sup>2</sup>でそれぞれ150℃、30分間加硫した。

【0037】比較例として、化合物(A)を用いなかったものと、化合物(A)の代わりにデナコールEX-314(ナガセ化成株式会社製、グリセロールポリグリシジルエーテル)を用いたものについて、その他は実施例1と全く同様にして処理コードを作成し、接着性を評価した。結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明で使用了ものの接着レベルは、エポキシ化合物を使用了ものと同等かそれ以上の値を示す。

【0038】【実施例2～3】実施例1において、処理剤中に含まれる化合物(A)の量を表1記載のごとく変更し、その他は実施例1と同様に行った。結果を併せて表1に示す。

【0039】

【表1】

11

12

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
処 理 剤 組 成	トリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアレート	60	50	70		
	グリセロールポリグリシジルエーテル					60
	ジレリルオキプロネート	20	28	14	65	20
	オレイン酸と硬化ヒマシ油脂肪酸 POE25%付加物の縮重合物よりなるエステル	3	4	2	10	3
	硬化ヒマシ油 POE20%付加物	5	6	4	15	5
	ジレリルステートNa塩 POB10%付加物	3	3	2	5	2
	7オキルステートNa塩	3	3	2	5	2
	ジオクチルオキタリネートNa塩	6	6	6		5
	ビベンジン・6H <sub>2</sub> O					3
	処理剤付着量 (%)	0.5	←	←	←	←
RFL付着量 (%)		5.0	5.1	5.1	5.3	5.4
剥離接着力 (kg/5本J-F)		9.6	9.4	9.5	2.1	9.4
引抜接着力 (kg/cm)		16.2	16.4	16.2	5.4	16.1

【0040】〔実施例4～5〕実施例1において、処理剤の付着量を表2記載のごとく変更し、その他は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	実施例	
	4	5
処理剤付着量 (%)	0.3	0.7
RFL付着量 (%)	5.6	5.2
剥離接着力 (kg/5本J-F)	9.4	9.6
引抜接着力 (kg/cm)	16.1	16.4

30